

水解工业基本知識

尤 新 編著

輕 工 業 出 版 社

水解工业基本知識

尤 新 編著

輕 工 業 出 版 社

1958年·北京

內 容 介 紹

农林作物的廢料，包括木屑、玉米芯、棉子壳、蔗渣、稻草、麦秆等經过水解，可以制取葡萄糖、糖醇、丙酮、丁醇、酵母、酒精等产品，这些产品又是医药工业、国防工业、化学工业、輕工业等不可缺少的重要原料，所以发展水解工业，对我国国民經济有着重大的意义。

我国的水解工业是在解放以后，由于党和政府的重視才开始进行研究并着手建設的。在大跃进以后，各地普遍地展开了“土洋結合”“先土后洋”的水解工业工作，使水解工业也能上山、下乡，遍地开花了。

本書的目的，是向讀者介紹水解工业的基本情况，內容主要包括水解工业的涵义及基本原理，水解工业的原料，产品和副产品，并着重地介紹了水解工业的三種方法——稀酸加压水解，濃酸常压水解以及稀酸常压水解。其中稀酸常压水解的方法比較簡單，能小規模进行，花錢少，产品成本低，适合于农村中推广应用。

本書是为城乡办小型工业的工作人員編写的，水解工业工人，初級技術人員及其他需要了解水解生产一般知識的人員也可参考。

水 解 工 業 基 本 知 識

尤 新 編 著

*

輕工业出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 009 号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华書店发行

*

787×1092公厘1/32 · 30
85 印張·20,000字

1958年11月第1版

1958年11月 北京第1次印刷

印 數:1—4,000 定 價:(10)0.16元

統一書号: 15042·468

目 录

第一章 緒 論	4
第二章 水解工业的原料	8
第三章 水解的方法	11
第一节 稀酸加压水解	11
第二节 浓酸常压水解	19
第三节 稀酸常压水解	23
第四章 水解副产物的利用	27
結束語	30

第一章 緒 論

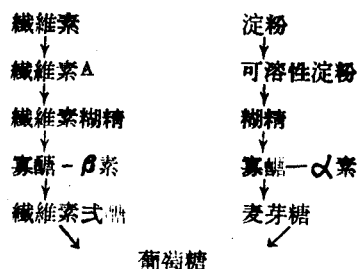
农林植物的加工副产物（包括木屑、廢材、玉米芯、棉籽壳、向日葵籽壳、甘蔗髓、稻草、麦稈等等），尽管它們的外形不相同，但是它們的化学組成都主要是由纖維素、半纖維素、木質素等組合而成。纖維素及半纖維素都是属于多醣类，多醣的性質和我們平常經常提到的糖不同。多醣沒有甜味，在正常的情况下，它不溶解于水中，但如果經過水解，多醣能变成单醣，成为可以溶于水的帶有甜味的各种糖，如木糖、葡萄糖等。

因为纖維素是一种多縮葡萄糖，是很多很多失去一分子水的葡萄糖分子的結合体，由于葡萄糖分子含有六个碳，所以亦称纖維素为多縮己醣。半纖維素則是一个籠統的概念，它包含着大部分多縮戊醣（失去一分子水的木糖及阿拉伯糖的結合体，在多數的情况下，主要是木糖）以及小部分的多縮半乳糖、多縮甘露糖等等。纖維素水解就是在有酸存在的情况下，使每一个失去一分子水的葡萄糖重新結合上一分子水，因而重又得到葡萄糖；半纖維素水解时，除了多縮木糖水解得到木糖外，还有一部分多縮甘露糖及多縮半乳糖水解成甘露糖及半乳糖，木糖分子含有五个碳，故称戊醣或五碳醣，而甘露糖和半乳糖分子含有六个碳，属于六碳醣，所以半纖維素的水解生成物，除了大部分是五碳醣外，亦有一小部分的六碳醣。六碳醣能发酵制酒精，五碳醣則不能发酵制酒精。

水解或加水分解的作用，即是由复杂的物質分解成简单的物質，同时新形成的物是和一分子水結合的物質，这种分解叫

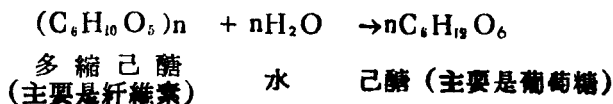
加水分解，简称水解。

纤维素及半纤维素水解的过程，是一个很复杂的过程。以纤维素为例，它的水解最终产品是葡萄糖，但产生不少中间产品，如纤维素糊精、纤维素式糖等等。这和淀粉水解成葡萄糖相类似，最终产品是葡萄糖，但还经几个中间产品，如糊精、麦芽糖等。现将纤维素水解及淀粉水解的中间过程产品并列比较如下：



根据苏联对水解理论的研究结果证实了以上过程。纤维素的分子量大约在2,000,000左右，聚合度在10,000到15,000。纤维素A是能溶于淡碱中的物质，它的化学性质和纤维素没有什么区别。纤维素糊精也是一种多糖，但没有纤维素A那样复杂。它的聚合度在7~50、60。寡糖的聚合度更少，为3~6，因为它具有较低的聚合度，故亦叫低聚糖。最后第二个中间产物是纤维素式糖，即由两分子失水葡萄糖结合而成。最后的产物便是葡萄糖。

如果只考虑水解纤维素及半纤维素（主要指多缩戊糖）的最终产物，而不表明它的中间过程，则其反应过程，可以简单表示如下：





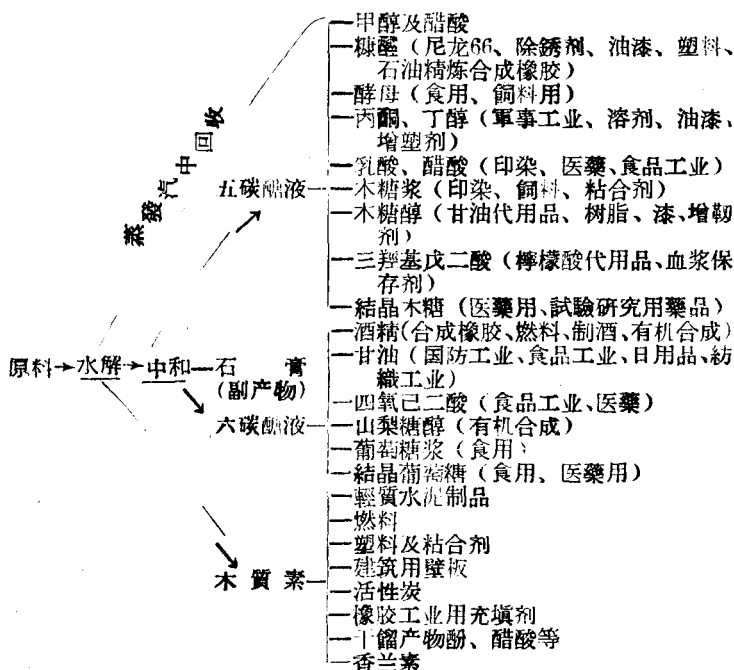
多縮戊糖 (主要是多縮木糖) + 水 戊糖 (主要是木糖)

上式中的n是代表很多个的意思。

农林植物纖維水解工业，就是应用这一原理，使多糖变成单糖，从而制取葡萄糖、木糖、糠醛、酵母和酒精等产品。

现将农林植物纖維原料經水解后制取的产品，列表如下：

表1 水解工业的产品及其用途



上表所列产物只是主要的一部分，尚有不少直接間接产品，或者相关联的副产物，不再一一詳列。通过上表，可以清

楚地看出，水解工业产品及其用途是極其广泛的，特别是水解工业的原料是用之不尽的农林植物纖維副产物，所以发展水解工业，对我国国民經济有極重大的意义。

苏联在1935年就建立了第一个水解工厂——列宁格勒水解工厂，以木材为原料，制取酒精等产品。1955年苏联水解酒精的产量占全部酒精总产量的11.7%。到目前为止，苏联有几十个水解工厂，以木屑、棉籽壳、玉米芯、向日葵籽壳等为原料，生产酒精、酵母、木糖醇、三羟基戊二酸、糠醛等产品。苏联的水解工业，不論在技术水平和产品数量方面，均占世界第一位。

我国在解放前沒有水解工业。解放以后，由于党和政府的重視以及偉大苏联的技术援助，几年来，已經着手進行了水解工业的研究及建設工作。在全国有很多水解工厂已建成和正在建設，特别是1958年工农业生产大跃进以来，在党的正确領導下，全国各地普遍地开展了“土洋結合”“先土后洋”的水解研究及建設工作，使水解工业能上山下乡，遍地开花。現在用洋法較多的水解工厂有以棉壳为原料的天津油脂化学厂糠醛車間、以木材为原料的南岔水解酒精厂、以玉米芯为原料的北京糠醛化学厂、以稻壳为原料制造糠醛酒精的湖南糠醛厂等；用土洋結合的办法建立的水解工厂有辽宁阜新木屑白酒厂、北京光华木材厂木屑酒精車間等；完全是用土办法進行水解以稻壳和玉米芯制精飼料的，有北京通县北京飼料試驗場及上海郊区先峰农业社等。

第二章 水解工业的原料

凡是含有纖維素及半纖維素的农林作物的加工副产物，只要产量大，比較集中，或者产量虽不大，但又不宜于作其他工业原料的，都适合于作水解工业的原料。例如：木屑、廢材、蔗渣、蔗髓、稻壳、稻草、小麦稈、大麦稈、燕麦稈、棉籽壳、棉稈芯、向日葵籽壳、向日葵稈、橡椗籽壳、玉米芯、玉米稈、高粱稈、蘆葦、甜菜廢絲、泥炭等等。

现将几种主要的木材及农作物加工副产物的成分分別列表如下：

表2 几种主要木材的組成分析（以%計）

	云 杉	松 木	樺 木	樺 木	楊 木
灰 分	0.77	0.89	1.17	0.89	0.82
乙醚及乙醇浸取物	2.3	3.45	1.78	1.80	3.76
多縮戊酮	11.3	11.02	24.86	27.07	23.75
纖維素	57.84	54.25	53.46	45.3	47.11
木質素	28.29	26.35	22.46	19.56	18.24

根据表3成分分析表看出，不同原料，其所含成分有很大的区别，同时我国地区辽阔，同一原料，其成分亦还会有很大的差异，还因为各种原料成熟程度、存放时期的长短、及取样的部位（如梢部、中間、根部、皮部、心部之区别）不同，其成分亦有所不同，所以上述成分表只能是一个参考数据，应按照当地的原料作具体分析，才能确定一种原料的組成。

表 3

几种主要农作物加工产物成分分析表

	蔗	髓	糠	壳	稻	壳	玉米	芯	稻	草	小	麦	稈
水分	11.43		11.2		8.98~10.25		12		7.15~9.43		12		
灰分	9.83		2.46		11.39~19		1.2~1.8		11.9~14.43		4.3~5.6		
苯醇抽提物	8.27		1.37		0.47~1.39		1.4~1.6		2.53~4.4		0.67~2		
多缩戊糖	29.09		26.12		22		39~43		18.45~24.15		18~27.67		
纖維素	48.21		45.51		29.66~42.74		32~36		41.68~45.2		33~35.5		
木質素	29.07		22.27		24.43		17~20		31.3		24~26		

从水解工业的角度出发，则以含纖維素及半纖維素較高及灰分較少的原料为适宜，因为纖維素及半纖維素的含量高，其产醴率高，水解产品的得率高；灰分低，則酸量的損耗少。例如木材及玉米芯均是比較理想的水解工业原料。但是确定一种原料时，还需考虑到原料的集中程度，及其他具体条件。例如木材原料虽較适宜，但由于我国森林資源不象苏联那样丰富，苏联水解工业以木材原料为主，我国則除了在林区及木材加工較集中的城市有較多的鋸屑及廢材可作水解工业原料以外，其他地区主要是利用一年生的农业副产物。在农业副产物中，虽在稻壳的成分中表明，灰分較大、纖維及半纖維素的总含量并不高，但是由于稻壳在其他工业方面，用途較少，且較集中，随着农业生产的大跃进，稻壳的产量还会不断地增加因此亦可以成为水解工业的主要原料之一。在农业副产物中，除了部分由其他工业加工后生成的副产物已經集中，如甘蔗渣紙浆厂的蔗髓及棉籽油厂的棉籽壳等外，大部分都在农村，如玉米芯、稻草等等，它們虽然不象蔗髓、棉籽壳那样集中，但是由于广大农村普遍的建立了人民公社，兴办了工业，这些农业副产物将更加可能成为水解工业的原料。

在确定了水解用的原料以后，才能确定水解工厂的主要产品方案。如含多縮戊醴較多的玉米芯等，則可建設以糠醴或酵母或木糖醇等产品为主、酒精为輔的水解工厂，或者就仅是制造糠醴一种产品的水解工厂。如用含纖維素較高的木屑、蔗髓为原料时，則可以建立以酒精产品为主，酵母或糠醴为輔的水解工厂。除此以外 根据当地的需要及条件，附設木質素加工利用的車間，这是不論采用任何原料均应考虑的。总之必須因地制宜，力求原料的綜合利用以达到經濟合理的生产。

第三章 水解的方法

农林植物纖維原料的水解方法大致有稀酸加压、濃酸常压、稀酸常压三个方面，世界各国以稀酸加压水解工业发展得最早，因此建立的工厂亦較多，以生产糠醛、酒精、酵母等为主。濃酸常压水解的濃盐酸水解木材制結晶葡萄糖較为普遍，最近几年苏联研究成功了濃硫酸水解制結晶葡萄糖并結合生产磷肥的工业化方法，在拉脫維亞加盟共和国建立了工厂。用稀酸加压法及濃酸常压均能将农林植物纖維原料中所含有的半纖維素及纖維素，全部地水解，得到戊糖（或称五碳糖）水解液及己糖（或称六碳糖）水解液。水解完毕殘存的是木質素。第三种水解方法是稀酸常压水解，这种水解方法不能水解原料中全部的多糖，主要是水解半纖維素，因为纖維素在稀酸中一定要在摄氏 160 度以上才能水解，在常温常压下是很难水解的。因而稀酸常压水解主要是利用原料中的半纖維素，在以农业副产物为原料时，用以生产含糖精飼料及飼料酵母等。在用木屑为原料时，因为有部分多縮己糖水解，因而能生产白酒及酒精。

第一节 稀酸加压水解

由于纖維素在稀酸中在室温时几乎不水解，为了完全水解原料中所含全部多糖，采用高温加压的方法，使水解器中的温度达到摄氏 160 度以上，最高在摄氏 180~185 度左右，这样，多糖在水解器中全部水解成单糖。

采用这一方法建立的水解工厂在世界各国均有，如民主德

国的德意志及朝鲜民主主义人民共和国的新义州以及苏联的絕大部分水解工厂等，各国都先后建立了水解酒精工厂。

这一方法的优点，由于植物纖維原料在加溫加压的水解器中以稀酸進行水解，所以酸的消耗較少。

1. 影响水解产率的几个主要因素：

农林植物原料水解时，如其原料組成成分相同，則其单糖形成的速度及产率是由下列主要条件决定的。

① 酸的种类：纖維素在沒有酸存在时，在水中加热到摄氏170~180度亦是不溶解的，但在酸存在的情况下，纖維素便迅速水解。水解的速度决定于所采用酸的性質 根据苏联水解专家沙而柯夫教授的研究，在摄氏170度时，用0.1N的酸溶液進行纖維素的水解，各种不同的酸对于纖維素水解速度常数影响如下表所示：

表 4 不同酸的水解速度常数

酸的种类	水解速度常数 ($K \times 10^4$)
盐酸	0.45
氢碘酸	0.44
氢溴酸	0.418
硫酸	0.23
磷酸	0.051
羧酸	0.032
醋酸	0.022

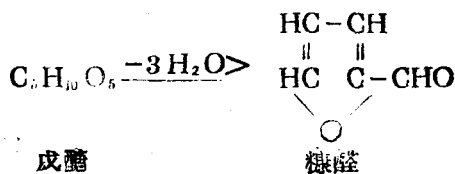
从上表看出，用无机酸比有机酸强，无机酸中又以盐酸为最强。但在实际生产上，稀酸加压水解时，一般都采用硫酸，这是因为稀盐酸会强烈地并且迅速地腐蝕金属设备及管道，采用稀硫酸时，设备比較耐久安全，并且投資省，制造亦較容易。同时稀盐酸水解后，如以中和法純化水解液，則生成的盐

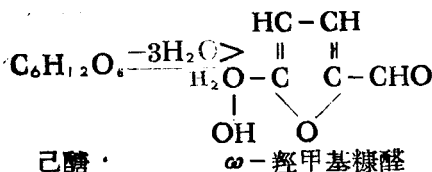
类溶解度较大，这会給水解液的利用带来困难。

②稀酸的濃度：为了經濟起見，希望稀酸溶液的硫酸濃度尽可能的低，但酸濃度过低，会显著地影响糖的产率，通常工业上采用的是0.3~1%，亦就是說，在100公斤溶液中，含有0.3到1公斤的100%的濃硫酸。当酸濃度增加一倍时，水解速度大約可增加1/2~1倍。例如木材水解时，硫酸濃度由0.5%增加到1%时，在其他条件不变的情况下，水解時間可减少一半。但酸濃度的增加，亦有一定的限度，因为增加濃度，硫酸消耗量随着亦增加，就增加了水解产品的成本，同时，由于酸濃度的增加，水解时生成的单糖破坏亦会增加，因此必須按照不同原料及实际情况進行比較試驗，求得一个經濟合理的酸濃度。

③水解时的溫度：对于多糖的水解，溫度是最根本的条件，大約每增加摄氏10度，水解速度增加1/2倍到1倍。例如木材水解在摄氏170~180度时，全部水解時間需2小时，在摄氏180~185度时，水解時間只需1小时便够了。虽然随着溫度的增加，单糖的破坏亦会增加，但經研究証明，溫度增高时，由于水解時間縮短，在这時間內，单糖的生成量要比破坏的要多。最近苏联進行的快速水解試驗，溫度达到摄氏220度，水解時間只需1~2分鐘。

④水解液中单糖的破坏：多糖水解时，在稀酸加压的情况下，生成的单糖亦同时发生着破坏。例如水解液的戊糖脫水而生成糠醛，己糖則分解生成ω-羟甲基糠醛，進一步分解时，生成3-乙酰丙酸及羧酸，它們的反应式大致如下：




$$\begin{array}{c}
 \text{HC}-\text{CH} \\
 \parallel \quad \parallel \\
 \text{H}_2\text{O}-\text{C} \quad \text{C}-\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \\
 | \quad \quad \backslash \quad / \\
 \text{OH} \quad \quad \text{O} \\
 \omega\text{羟甲基糖醛}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{3-乙酰丙酸} \\
 + \text{HCOOH} \\
 \text{蚁酸}
 \end{array}$$

2. 稀酸加压水解的主要设备——水解器:

植物纖維原料的加壓水解，是在一種耐酸耐壓的設備中進行，這種設備叫水解器，亦叫作水解釜、水解罐的。它的容積，在生產上，小的有5~10立方米，大的有37~50立方米。通常水解器的外殼是一個鋼制圓筒，兩端呈錐形。頂上有一可啟閉的蓋子，用以加料及檢視水解器內部的情況，有一加稀酸液的進口，熱的稀酸液由此進入水解器，通過噴射頭，噴到原料上，另外有一個廢汽排除口，以便排除水解器中的空氣及多餘的蒸汽。水解器底部有一個閘門，以排出水解殘餘的木質素，

蓋部的左边有一進汽口，以便通入蒸汽提高水解器內溫度壓力，右边有一水解液排出口，以導出生成的水解液。此外在水解器的上部及下部還設有壓力表及溫度計。

在水解器里面，有一層80~100公厘的耐酸混凝土層，再砌上層特別的耐熱耐酸的磁磚。混凝土是由一等水泥(400~500號) 56%，粘狀耐火粘土(2~6公厘) 38%、鐵屑(長10~20公厘、寬3~8公厘、厚0.5~2公厘) 6%，以及水15~17%配合而成。

混凝土層表面是耐酸磚，砌磚用的灰泥是兩份，1~2公厘的耐火粘土及一份水泥配合加水而成。磚與磚之間的間隙為8~9公厘，在砌磚後的8~10小時，刷淨溝縫，溝深為5~7公厘。

砌磚後的二、三天，用耐酸膩子勾縫。耐酸膩子的作用是防止酸液浸滲到磚層外的混凝土層去。一般採用的耐酸膩子有兩種，即密陀僧甘油膩子和中性長石膩子。密陀僧甘油膩子是用甘油拌混氧化鋁（即密陀僧黃色粉末）而制成的糊狀物。中性長石膩子的製造是由中性長石加別什塔烏山岩石（由高加索的別什塔烏山而得名）碾成粉末，再加入水玻璃及2~4%的矽氟化鈉制成。

水解器的襯里作好以後，使用前須經過一個緩慢的升溫過程，大約12~18個小時，才能正式使用。

水解的主要設備除了水解器以外，還有附屬的加酸系統、水解液蒸發系統、木質素排除裝置等等，此外尚有有關的控制儀表。

3. 稀酸加壓水解的操作方法：

為了尽可能地減少單糖在水解過程中的破壞，水解操作由早期的固定一次水解法進而到固定多級水解，一直進展到目前

采用的連續滲濾法水解。固定一次水解法的原料和酸液，一次加入水解器，加熱到要求的溫度，保持一定時間到水解終了。這種方法，水解液在水解器中停留較久，在水解前期生成的單糖，破壞得較多，故產糖率低。

固定多級水解法是原料一次裝入水解器，稀酸溶液則分幾次加入，按不同溫度，分批的進行水解，每水解一次，取出水解液，重新注入稀酸溶液，這一方法比固定一次水解稍合理，但還不是理想的辦法。

目前水解工廠采用的是滲濾法水解，即原料一次裝入水解器，用不斷加入熱的稀酸溶液及不斷抽出水解液的方法進行水解，以縮短水解生成的單糖在水解器中停留的時間。其處理過程是熱的稀酸溶液在頂部噴下，使和原料接觸，並流經原料層，一直到水解器底部，經過這一過程，稀酸和原料不斷的接觸和水解，到排出口排出時，已經是符合要求的水解液了。

現在蘇聯還在研究水解操作的全部連續化，並已應用於中間生產，不但是水解液連續的由水解器導出，而且是原料的加入水解器以及由水解器排出木質素，全部操作均能連續化，這樣將大大提高水解的效率。

目前蘇聯農業副產物（棉籽殼、玉米芯、向日葵籽殼等）水解工廠的水解操作條件，大致如下：

原料是和加熱到攝氏100度的稀硫酸溶液共同加入水解器，並繼續加熱，戊糖水解的溫度開始是攝氏133度，壓力是2公斤每平方公分，在此時開始抽出戊糖水解液並繼續升高水解溫度，最後排出戊糖水解液時，水解器頂部壓力達到9公斤，約攝氏179度，水解器下部約為攝氏150度，全部排出戊糖水解液為原料的3.4倍，此時水解器已經準備好了己糖水解的條件，故水解操作可不間斷地進入到己糖水解階段，在比較穩定的條件